

凝胶色谱中宽、窄分子量分布的峰加宽改正问题*

叶美玲 陈一泓 李 玄 施良和

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文用宽分布 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$) 及窄分布 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$) 两种模型函数, 改变一系列加宽因子, “合成”了具有不同加宽程度的 GPC 谱图, 然后计算平均分子量并与原模型分子量进行比较, 考察分子量分布对峰加宽改正程度的影响。结果表明: 分子量分布宽、窄在峰形改正上有着明显差异, 窄分布要比宽分布改正得多。但对于分子量平均值来说, 宽分布与窄分布的峰加宽改正程度是相同的。因此, 通常认为宽分布试样在平均分子量计算时可以忽略峰加宽改正的说法是一种误解。

关键词 分子量分布、宽分布、窄分布、峰加宽改正、凝胶色谱

凝胶色谱所得到的实验谱图 $F(V)$ 是试样的分子量分布及仪器 (包括色谱柱、连接管、检测器样品池等) 加宽效应两部分组成。加宽程度随柱效的提高而减少, 但即使对高效柱, 加宽效应仍然存在, 故 GPC 谱图比真实分子量分布要宽, 尤其对非高效 GPC, 则要宽得多。因此, 对实验谱图必须扣除由于仪器加宽所贡献的那部分, 才能得到试样的真实分子量分布。如不考虑峰加宽改正, 直接从实验谱图计算分子量, 则所得重均分子量 ($\bar{M}_w$) 偏大, 数均分子量 ($\bar{M}_n$) 偏小。因而, 峰加宽改正十分必要^[1-5]。但由于窄分布试样, 经峰加宽改正后, 峰形变化幅度较大, 而宽分布试样则变化较小。因此, 长期以来, 在相当一部分人中存在着宽分布试样无需峰加宽改正的误解, 甚至写入教科书中^[6,7]。本文采用模型函数计算分布宽窄不同时峰加宽改正的程度, 以说明宽分布试样的峰加宽改正之必要性, 澄清误解。

计 算 方 法

GPC 谱图峰加宽改正基本方程由 Tung 的积分方程来表示:

$$F(v) = \int_{-\infty}^{\infty} G(v-y)W(y)dy \quad (1)$$

式中 $F(v)$ 为 GPC 实验谱图, $W(y)$ 为真实的分子量分布, $G(v-y)$ 为仪器加宽函数。

我们采用模型函数进行计算^[5]。首先固定一个峰值, 给定宽分布和窄分布的 $W(y)$, 并且引进加宽因子 h 值, “合成”了已有加宽的 GPC 曲线, 然后从这曲线来计算各种分子

* 1986 年 5 月 7 日收到。

量平均值, 与原设计的真实分子量进行比较。其差值即为改正程度的判据。

文中的 $W(y)$ 是选用可以积分的高斯分布函数, 则

$$W(y) = \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} \exp[-h_1^2(y - y_p)^2] \quad (2)$$

式中 h_1 是表示分子量分布宽度因子。设计两种不同分布宽度函数, $h_1 = 0.3$ (宽分布) 及 $h_1 = 0.9$ (窄分布), 模型函数的各种参数列入表 1。

表 1 宽分布及窄分布模型函数的参数*

h_1	$H_{\max}$ (峰高)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
0.3	0.169	0.71	4.46	6.3
0.9	0.508	1.61	1.97	1.22

* 标定线 $\log M = 11.5 - 0.25y$; $y_p = 25$

设加宽函数 $G(v - y)$ 为定 h 的高斯函数, 故

$$G(v - y) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \exp[-h^2(v - y)^2] \quad (3)$$

式中 h 表示加宽因子。

将(2)、(3)式代入(1)式进行积分得:

$$F(v) = \frac{h_1 h}{\sqrt{\pi(h_1^2 + h^2)}} \exp\left[-\frac{h_1^2 h^2}{h_1^2 + h^2}(v - y_p)^2\right] \quad (4)$$

由此式可以计算得经加宽的 GPC 曲线。然后, 从 GPC 曲线可以计算各种平均分子量...

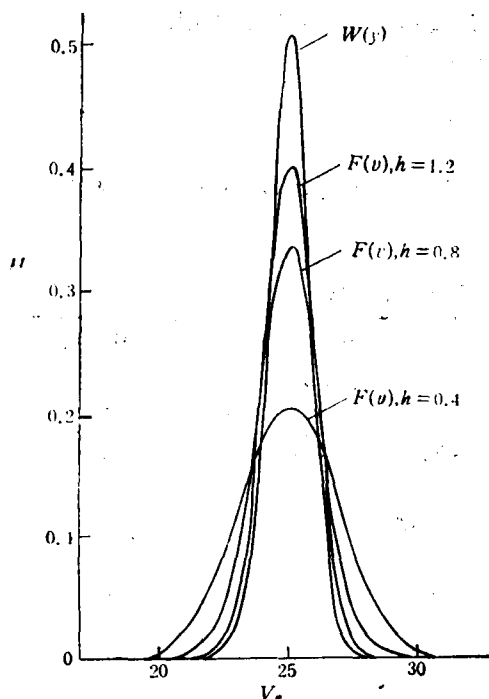
结果与讨论

将已知给定的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$ 和 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$ 两个模型函数, 改变不同加宽因子 h 值代入方程式(4), “合成”了具有不同加宽程度的 GPC 曲线 $F(v)$, 然后计算各种平均分子量与原设计的真实分子量进行比较, 所得结果见表 2、表 3、表 4。表中 $H'_{\max}$ 、 $\bar{M}'_n$ 、 $\bar{M}'_w$ 是表示从 GPC 曲线计算得到的峰高、数均分子量及重均分子量。而 $H_{\max}$ 、 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 分别是真实分布的峰高、数均及重均分子量。 $\frac{H_{\max} - H'_{\max}}{H_{\max}}$ 、 $\frac{\bar{M}_n - \bar{M}'_n}{\bar{M}_n}$ 、 $\frac{\bar{M}_w - \bar{M}'_w}{\bar{M}_w}$ 分别代表峰高、数均分子量及重均分子量改正前后相对误差。

从表 2、图 1、图 2 看出, 当 $h = 0.4$ 时, 对宽分布 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$ 来说, 峰加宽改正前后峰高的相对偏差为 20%, 而对窄分布 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$, 峰高的相对偏差可达 59.4%。当 $h = 1.2$ 时(相当于提高柱效), 对宽分布来说改正前后峰高只变化 3%, 而对窄分布却仍有 20% 的变化。这说明不同分子量分布在改正前后峰形变化是有明显差别的。窄分布的改正幅度比宽分布大得多, 这是因为真实分布峰高与 GPC 曲线峰高的相对偏差为 R_H

$$R_H = \frac{H_{\max} - H'_{\max}}{H_{\max}} = 1 - \frac{1}{(1 + u_1^2)^{1/2}} \quad (5)$$

式中 $u_1 = h_1/h$ 。从式(5)看出, 当 h_1 变大(分子量分布变窄)使 u_1 值大, 则 R_H 变大, 相反, 当 h_1 变小(分子量分布宽), u_1 值小, 使 R_H 变小, 即宽分布的峰高相对偏差小。由于 R_H

图1 窄分布($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.22$)峰加宽改正前后峰形的变化

与 R_s 间存在着相应的变化关系 (R_s 是真实分布与 GPC 曲线的面积偏差即

$$R_s = \sum_i |H_i(x) - H'_i(x)| \Delta x_i.$$

因此, 窄分布的 R_H 及 R_s 都比宽分布的大, 即窄分布改正前后变化幅度大。

但从表 3 看出, 当 $h=0.8$ 时, 对窄分布来说数均分子量改正前后的相对误差 $\frac{\bar{M}_n - \bar{M}'_n}{\bar{M}_n}$ 为 12.2%, 而对宽分布为 12.1%,

两个相对误差值是相同的。同样从表 4 看出, 当 $h=0.8$ 时, 重均分子量改正前后的相对误差 $\frac{\bar{M}_w - \bar{M}'_w}{\bar{M}_w}$, 对窄分布为 13.6%,

而对宽分布为 13.8%, 也是相同的。而且从其它 h 值的计算结果来看都是相同的。

因此, 可以得出结论: 无论是宽分布还是窄分布, 分子量平均值的改正是相同的。

表2 对宽、窄分布峰高改正的比较

h 加宽因子	$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$			$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$		
	$H_{\max}$	$H'_{\max}$	$\frac{H_{\max} - H'_{\max}}{H_{\max}}, \%$	$H_{\max}$	$H'_{\max}$	$\frac{H_{\max} - H'_{\max}}{H_{\max}}, (\%)$
0.4	0.169	0.135	20.0	0.508	0.206	59.4
0.6		0.151	10.7		0.282	44.0
0.8		0.158	6.5		0.337	33.6
1.0		0.162	4.1		0.377	25.8
1.2		0.164	3.0		0.406	20.0

$H'_{\max}$ 为 GPC 曲线的峰高; $H_{\max}$ 为真实分布的峰高

由于峰加宽效应, 使谱图变宽导致所测分子量偏离真实值。Yau^[2,3] 曾把真实值与实验值之间用一个简单的改正因子相联系, 即:

$$\langle \bar{M} \rangle_{\text{真实值}} = X \langle \bar{M} \rangle_{\text{实验值}}$$

当峰加宽函数为高斯型时, 对于数均分子量和重均分子量的 X 分别为 $\exp[(D_2\sigma)^2/2]$ 和 $\exp[-(D_2\sigma)^2/2]$ 。故分子量误差参数为

$$\bar{M}_n^* = \exp[-(\sigma D_2)^2/2] - 1 \quad (6)$$

$$\bar{M}_w^* = \exp(\sigma D_2)^2/2 - 1 \quad (7)$$

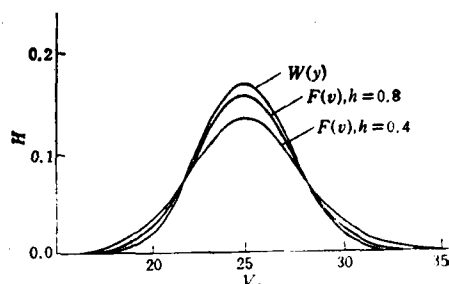
图2 宽分布($\bar{M}_w/\bar{M}_n=6.3$)峰加宽改正前后峰形的变化

表3 对宽、窄分布 $\bar{M}_n$ 改正的比较

h 加宽因子	$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$			$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$		
	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}'_n \times 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_n - \bar{M}'_n}{\bar{M}_n}, \%$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}'_n \times 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_n - \bar{M}'_n}{\bar{M}_n}, \%$
0.4	7.08	4.28	39.7	16.1	9.58	40.3
0.6		5.65	20.2		12.75	20.8
0.8		6.23	12.1		14.13	12.2
1.0		6.52	7.9		14.81	8.0
1.2		6.69	5.5		15.15	5.9

 $\bar{M}'_n$: 从 GPC 曲线计算; $\bar{M}_n$: 真实值表4 对宽、窄分布 $\bar{M}_w$ 改正的比较

h 加宽因子	$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$			$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$		
	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}'_w \times 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_w - \bar{M}'_w}{\bar{M}_w}(\%)$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}'_w \times 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_w - \bar{M}'_w}{\bar{M}_w}(\%)$
0.4	44.6	74.86	67.8	19.7	32.99	67.5
0.6		56.0	25.6		24.80	25.9
0.8		50.78	13.8		22.39	13.6
1.0		48.48	8.6		21.40	8.6
1.2		47.29	6.0		20.88	6.0

 $\bar{M}'_w$: 从 GPC 曲线计算; $\bar{M}_w$: 真实值

表5 用 Yau 法计算及本文的计算结果比较

h 加宽因子	本文计算		Yau 法 $\bar{M}_n^*, \%$	本文计算		Yau 法 $\bar{M}_w^*, \%$
	$\frac{\bar{M}_n - \bar{M}'_n}{\bar{M}_n}, \%$			$\frac{\bar{M}'_w - \bar{M}_w}{\bar{M}_w}, \%$		
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$		$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$	
0.4	39.6	40.3	40.4	67.8	67.5	67.8
0.6	20.2	20.8	20.6	25.6	25.9	25.9
0.8	12.1	12.2	12.1	13.8	13.6	13.8
1.0	7.9	8.0	8.0	8.6	8.6	8.6
1.2	5.5	5.9	5.6	6.0	6.0	5.9

式中 σ 是标准偏差, $\sigma = \frac{1}{h\sqrt{2}}$, D_2 是标定曲线的斜率。

为了进行比较,我们也用(6)、(7)两式进行计算,所得结果列于表5。从表5看出,当 $h = 0.8$ 时,用 Yau 法计算的数均分子量误差参数为 12.1% (对窄分布)相比较是一致的。同样从表5看出,用 Yau 法计算的重均分子量误差参数为 13.8% 与我们的结果 13.8% (对宽分布)及 13.6% (对窄分布)相比,也是一致的。此外,从其它 h 值计算结果的比较也是相同的。

总之,对于宽窄不同的分子量分布试样,尽管在峰形改正上有明显差别,但在分子量平均值的改正上是相同的,即同样有改正之必要。因此,宽分布试样在平均分子量计算时

无需峰加宽改正的看法是一种误解。

参 考 文 献

- [1] Tung, L. H., "Fractionation of Synthetic Polymers Marcel Dekker, New York and Basel 1977, 591.
- [2] Yau, W. W., Ginnard, C. R. and Kirkland, J. J., *J. Chromatogr.* 1978, 149, 465.
- [3] Yau, W. W., Kirkland, J. J. and Bly, D. D., "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York-Chichester-Bribane-Toronto, 1979.
- [4] 程鐸时, 高分子通讯, 1981, (2), 123.
- [5] 陈一泓, 高分子通讯, 1980, (4), 219.
- [6] 陈一泓, 高分子通讯, 1980, (5), 263.
- [7] Billmeyer, "Textbook of Polymer Science" 3rd Ed. John Wiley, 1983, 215.
- [8] Slade, P. E. "Polymer Molecular Weights" Marcel Dekker Inc. New York, 1975, 309, 313.
- [9] 陈一泓、叶美玲、李玄、施良和, 高分子学术论文报告会预印集, 杭州, 1983, 407.

ON THE CORRECTION OF INSTRUMENTAL SPREADING IN GPC FOR SAMPLES OF BROAD AND NARROW MWD

YE Meiling, CHEN Yihong, LI Xuan and SHI Lianghe

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Two model functions with broad distribution ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6.3$) and narrow distribution ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$) were used in this paper. The effect of the broad and narrow distribution on the extent of correction of instrumental spreading has been examined. The calculated results showed that the differences of molecular weight distribution of samples affect only the shape of chromatograms but not the extent of average molecular weight correction. The opinion prevailed in literature that peak broadening correction for samples with broad molecular weight distribution is negligible in comparison with that of narrow molecular weight distribution is a misunderstanding.

Key words Molecular weight distribution, Broad distribution, Narrow distribution. Correction of instrumental spreading, Gel permeation chromatography